

優先権主張			
イギリス	1972年12月11日第	号	
	197 年 月 日 第	号	
	197 年 月 日 第	号	

(2,000円)

特許庁長官 斎藤英雄 殿

1. 発明の名称

有機白金錯体触媒

2. 発明者

住 所 イギリス国マンチエスター・ブラックレイ・ヘキサゴン・ハウス（番地なし）

氏 名 ウィリアム・ダヴィッド・ガーデン

3. 特許出願人

住 所 イギリス国ロンドン市エス・ダブリュー1・ミルバンク・インペリアル・ケミカル・ハウス（番地なし）

(961) 名 称 インペリアル・ケミカル・インダストリーズ・リミテッド

代表者 アーノルド・アーサー・メース

国 籍 イギリス国

4. 代理人 〒100

住 所 東京都千代田区丸の内3丁目3番1号

新東京ビルディング 電話(216)5031-5番

氏 名 (0017) 弁護士 ローランド・ゾンテルホフ

(ほか1名)

明 細 書

1. 発明の名称

有機白金錯体触媒

2. 特許請求の範囲

触媒において、該触媒が有機白金錯体及びアンモニア又はその原子価3がO, H, O, N又はSiの群の1原子と結合することにより消されておりかつこの場合1個より多くないO原子がアンモニアのN原子に結合しているアンモニアの誘導体から成り、アンモニア又はその誘導体はPt対アンモニアのN原子の原子比が10:1~1:1000のような量で存在することを特徴とする有機白金錯体触媒。

3. 発明の詳細な説明

本発明は新規かつ改良された触媒及びその使用に関する。

白金の有機錯体は十分に公知であり、1個以上の珪素結合水素原子を含有する化合物と1個以上の珪素結合ヒドロキシ基を含有する化合物との間の反応を包含する多くの反応用触媒とし

て広範に使用されている。これら白金錯体は前述のような化合物を含有する組成物に対しては極めて効果的な触媒であるが、このような触媒作用を受けた組成物の浴寿命(bath life)は短かく屢々好ましくない。

ところで、白金錯体触媒に特定のN-含有化合物を添加することが反応温度で白金錯体の触媒作用を低下させずに改良された浴寿命を生ぜしめることが判明した。

本発明によれば、新規かつ改良された触媒は有機白金錯体及びアンモニア又はその原子価3がO, H, O, N又はSiの群からの1個の原子と結合することにより消されておりかつこの場合1個より多くないO原子がアンモニアのN原子に結合しているアンモニアの誘導体から成り、アンモニア又はその誘導体はPt対アンモニアのN原子の原子比が10:1~1:1000であるような量で存在する。

すなわち本発明は1個以上の珪素結合水素原子を含有する化合物、1個以上の珪素結合ヒドロ

①9 日本国特許庁

公開特許公報

①特開昭 49-89696

④3公開日 昭49.(1974) 8.27

②1特願昭 48-138518

②2出願日 昭48.(1973) 12.11

審査請求 未請求 (全6頁)

庁内整理番号

⑤2日本分類

6518 4A

13(9)4421

6652 43

16 B941

キシル基を有する化合物、全珪素化合物1当につきPtが $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-2}$ グラム原子の量の有機白金錯体及びアンモニア又はO, H, O, N及びSiの群からの1個の原子に結合することにより原子価3が満されておりかつこの場合1個より多くないO原子がアンモニアのN原子に結合しているアンモニアの誘導体から成り、アンモニア又はその誘導体はPt対^{原子の}N原子比が10:1~1:1000であるような量で存在する組成物に関する。

白金の有機錯体(以後「白金触媒」と記載する)は1個以上の配位子又は供与基を含有する白金の化合物である。適当な配位子又は供与基は砒素、磷、硫黄又は窒素又はオレフィンを含む素を包含し、これは電子を供与して白金金属と結合させることができる。適当な配位子はヒドロカルビルアルシン、ホスフィン及びスルフィド例えばトリプロビルアルシン、トリブチルホスフィン、又はジエチルスルフィド、ニトリル例えばベンゾニトリル、オレフィン例え

ビス(フェニルジメチルホスフィン)トリフェニルシリルクロル白金、ビス(フェニルジメチルホスフィン)ジフェニルメチルゲルマニルクロル白金、ビス(トリプロビルホスフィン)ジクロルーロ、ジクロルジ白金、ビス(トリプロビルホスフィン)ジクロルーロ、ビス(エチルメルカプチル)ジ白金、ビス(ジエチルスルフィド)ジクロル白金、ビス(トリメチルホスフィン)メチルプロム白金、ビス(トリプロビルアルシン)ジクロル白金、ビス(トリフェニルホスフィン)ジメチル白金、トリエチルホスフィンエチレンジクロル白金及びシクロヘキセンジクロル白金が包含される。

本発明で使用するアンモニアの誘導体は第1、第2及び第3アミン例えばn-プロピルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリ-n-プロピルアミン、モルホリン及びN, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン; 複素環式化合物例えばピリジン、キノリン、ピピリジル、アミノピリジン、アミノピリミジン、イミナゾ

特開 昭49- 89696(2)
 ばエチレン、シクロヘキセン、ペキサ-1:5-ジエン及び2-ジメチル-5-メチルヘキシン-3-イン; 及びアミン例えばアンモニア、ピリジン及びエチレンジアミンを包含する。これら白金触媒は例えばカラシ(Kharasch)著「ジャーナル・オブ・ザ・ケミカル・ソサイエティ」(Journal of the Chemical Society)、1936年、58巻、1733頁又はマクネビン(MacNevin)、ギディング(Giddings)及びフォーリス(Foris)著「ケミストリー・アンド・インダストリー(Chemistry and Industry)」1958年、657頁又は「インオーガニック・シンテシス(Inorganic Synthesis)」第6巻、211頁[マクグロー(MacGraw)及びヒル(Hill)、ニューヨーク、1960年]に記載された方法により製造することができる。

適当な白金触媒には例えばビス(ベンズニトリル)ジクロル白金、ビス(トリブチルホスフィン)ジプロム白金、(トリブチルホスフィン)(トリフェニルホスフィン)ジクロル白金、

ール及びピロール、アミド例えばプロピオンアミド、アクリルアミド、ホルムアミド及びジメチルホルムアミド; アゾ化合物例えばアゾベンゼン; ヒドラジド例えばベンズヒドラジド; ニトリル例えばアセトニトリル、アクリロニトリル及びアジポニトリル; ヒドロキシルアミン例えばジエチルヒドロキシルアミン、オキシム例えばジメチルグリオキシム、ニトロソ化合物例えばα-ニトロソ-β-ナフトール、p-ニトロソジフェニルアミン及びN-ニトロソジフェニルアミン; シロキサン例えばポリメチル(β-ジメチルアミノエトキシ)シロキサン; 及びシラザン例えばヘキサメチルジシラザンを包含する。

アンモニア又はその誘導体はPt対アンモニアのN-原子の原子比が10:1~1:1000であるような量で使用されるが、多くの場合1:1~1:100の範囲内にあるのが有利である。本発明の触媒においては、アンモニア又はアンモニア誘導体は適当な溶剤に溶解するか又は

分散し、次いでこの溶液を白金触媒の溶液と混合することができる。選択的にアンモニア又はその誘導体は他の溶剤を添加しないで白金触媒の溶液に直接に溶解するか又は分散してもよい。本発明の組成物の場合は、本発明の触媒の2つの成分は珪素化合物に添加する前に混合する必要はない。多くの場合、実際にこれらを別個に添加するのが有利である。従つて、アンモニア又はアンモニア誘導体は白金触媒の添加の前か又は後に単独でか又は少量の溶剤に溶解して添加することができるが、一般には少量の溶剤に溶解するのが有利である。

本発明の組成物の有利なタイプはその珪素化合物が非接着性のポリシロキサンコーティングを紙に施すため又は耐水性ポリシロキサンを織物に施すために常法で広範に使用される種類の珪素化合物である組成物である。これら組成物は通常オルガノヒドロゲノポリシロキサン、屢々メチルヒドロゲノポリシロキサンの形で珪素結合水素原子を含有する珪素化合物、及び α 、

ω-ジヒドロキシジオルガノポリシロキサン、屢々末端がヒドロキシル基のジメチルポリシロキサンの形で珪素結合ヒドロキシル基を含有する珪素化合物を含有する。これら組成物には通常かなり大きな割合で溶剤が存在する。本発明によるこの種の組成物においては触媒とともに導入される極めて少量の溶剤以外の如何なる溶剤をも使用する必要はまったくない。これは方法を促進させる大きな利点を生ぜしめる。それというのも、基体への組成物の適用後及び硬化が生じうる前に溶剤を蒸発除去するため従来必要とされた時間は必要でないからである。従来有効であつた組成物においては溶剤を省くことはできなかつた。それというのも、これにより触媒作用を受けた組成物の浴寿命は常に極めて顕著に短縮化されたからである。

本発明による触媒は浴寿命を延長し、従来使用された組成物の硬化時間に比較して本発明の組成物の硬化時間を短縮する。これは触媒温度係数を測定することにより明らかにすることが

できる。該触媒温度係数は浴寿命及び硬化時間に関連する係における触媒の挙動を示すために使用することができる比であり、硬化時間は本発明の場合の組成物に関する。

触媒温度係数

$$\frac{\text{環境温度での触媒作用を受けた組成物の凝固時間}}{\text{硬化温度での触媒作用を受けた組成物の硬化時間}}$$

次に本発明を実施例につき詳説するが、すべての「部」及び「%」は「重量部」又は「重量%」である。

例 1~23

触媒温度係数の測定

1. ポリシロキサン組成物を、20℃で粘度140 cPの末端がヒドロキシル基であるポリジメチルシロキサン92部と20℃で粘度20 cPかつMe/Si及びH: Siの比が1:1のポリメチルヒドロゲノシロキサン8部とを混合することにより製造した。この組成物にアンモニア又はアンモニア誘導体を加え、次いで白金触

媒を加えた。

2. 触媒作用ポリシロキサン組成物の一部を25℃に保たれた容器に置き、ステンレス・スチール・ブランジャーを該組成物に浸した。このブランジャーはその中央部に接合した長さ10.16 cm (4インチ)、直径0.3175 cm ($\frac{1}{8}$ インチ)の心棒を有する直径2.2225 cm ($\frac{7}{8}$ インチ)の円盤から成る。ブランジャーは8.2 gであり、機械的に垂直方向に1.54 cm ($\frac{1}{2}$ インチ)の振幅及び「テカム・ジェレーション・タイマー (Tecam Gelation Timer)」[テクネ社 (Techno Ltd.) 製、ケンブリッジ在、英国]により1分間に1サイクルの振動数で振動させた。ポリシロキサン組成物がゲル化した際ブランジャーの運動は阻止されるのでジェレーション・タイマーは自動的に切れる。ジェレーション・タイマーが作動中であつた時間すなわち「ゲル時間」を分で記録した。
3. 触媒作用ポリシロキサン組成物の一部を硬

酸紙に層重量7.9/m²で適用し、塗布された紙を空気循環炉に140℃で置いた。層が硬化して汚れない弾性固体になるのに必要な最少時間を「硬化時間」として認識する。

これらの実施例においては、アンモニア誘導体をポリシロキサン組成物に1%に当りN原子1/10の濃度で小さい割合のアセトンか又は74%の工業用メチル化酒精を含有するトルエン溶液の形で加えた。ポリシロキサン組成物中のアンモニア誘導体の割合はポリシロキサン1%につきN 1/1000の原子に相当する。

使用された白金触媒は1%につき1/10モルの濃度のトルエン中のビス(ジエチルスルフィド)ジクロロ白金の溶液であつた。ポリシロキサン組成物中の白金の濃度は1%につき白金1/1000の原子であつた。硬化時間は白金触媒を添加した後1/2時間で決定した。

前述の実施例から触媒温度係数が絶えず上昇し、一般にポリシロキサン組成物の溶寿命が開始硬化時間に全く影響を及ぼさず著しく延長することがわかる。更に、前述の実施例に関する次表はアンモニアの誘導体を含有するポリシロキサン組成物の硬化時間が、該組成物が老化するにつれて不利に影響されることのないことを示す。

例	20時間の溶寿命での 最小硬化 (秒)
1	32
2	12
3	18
9	13

例24~36

例27、28、29、32及び33においてN-含有化合物は、最初にこれを溶剤に溶解せずポリシロキサン組成物に加えた。使用された白金触媒は例1のものと同様であつた。

特開 昭49- 89696(4)

例	アンモニア誘導体	硬化時間 (秒)	ゲル時間 (分)	触媒温度 係 数
対照	無	22	225	613
1	NNN'テトラメチルエチレンジアミン	35	1533	2630
2	トリメチルアミン	28	1666	3570
3	ピリジン	26	1243	2870
4	*ポリメチル(β-ジメチルアミノエトキシ)シロキサン	36	1267	2110
5	ヘキサメチルジシラザン	25	458	1100
6	ジメチルホルムアミド	26	1792	4140
7	ヘキサメチルテトラミン	25	434	1040
8	イミナゾール	35	874	1500
9	2-アミノピリジン	34	2229	3940
10	n-プロピルアミン	30	978	1960
11	第三ブチルアミン	30	842	1680
12	アクリルアミド	25	705	1690
13	ホルムアミド	30	837	1670
14	ベンズヒドラジド	28	600	1290
15	2-フルフリールアミン	27	753	1680
16	ジフェニルアミン	18	217	722
17	モルホリン	30	1060	2120
18	ジフェニルチオカルバミン	30	492	980
19	α-ジピリジル	35	2409	4140
20	ジエチルセドロキシルアミン	34	963	1700
21	N-ニトロソジフェニルアミン	10	244	1464
22	p-ニトロソフェノール	16	226	846
23	アリルアミン	22	716	1950

*例1で使用されたポリメチルヒドロゲノシロキサンとβ-ジメチルアミノエタノール等モル比との反応により製造。

例	アンモニア誘導体	溶剤中の濃度	ポリシロキサン1% 当りの割合	硬化時間 (秒)	ゲル時間 (分)	触媒温度係 数
24	アンモニア	1.9原子N/1	1/1000原子N	28	946	2030
25	ベンズヒドラジド	1.9原子N/1	1/6000原子N	27	2572	5710
26	7クロロニトリル	1.9原子N/1	1/1000原子N	21	335	957
27	7クロロニトリル	-	1/1000原子N	21	1419	4050
28	7クロロニトリル	-	1/2000原子N	21	4291	12280
29	7セトニトリル	-	1/1000原子N	23	312	814
30	ジメチルグリオキサシム	2/90原子N/12/6000原子N	1/1000原子N	30	2560	5120
31	α-ニトロβ-ナフトール	1/90原子N/1/6000原子N	1/1000原子N	14	692	2970
32	ジ7アミノベンゼン	39.原子N/13/1000原子N	1/1000原子N	20	1400	4200
33	ベンゾニトリル	-	1/1000原子N	27	329	731
34	7アミノベンゼン	19.原子N/11/1000原子N	1/1000原子N	16	245	918
35	p-ニトロジフェニルアミン	19.原子N/11/1000原子N	1/1000原子N	34	1040	1835
36	N-ニトロ-N-メチル-p- トレン-2-アミン	1/2000原子N/1/2000原子N	1/2000原子N	16	167	626

例 3.7 ~ 5.2

この実施例では異なるタイプの触媒を使用した。有利では白金触媒は適当な溶剤に溶解され、この溶液の1部をポリシロキサン組成物100部に加えた。アンモニア誘導体を同じ方法で溶解し、分散した。

次の表において、触媒作用ポリシロキサン組成物のデータは白金触媒名に對向して存在し、同様にアンモニア誘導体を添加した触媒作用組成物のデータはアンモニア誘導体名に對向して存在する。例43、49及び50において硬化時間は10分の浴時間で決定した。

46	シクロヘキセン ジクロル白金	1/10000 原子 Pt	75	181	145
	ジフェニルアミン	1/5000 原子 N	75	288	231
47	ビス(2-ジメチル-5-メチルヘキシル-3-イン)ジクロル-μ-ジクロル白金	1/10000 原子 Pt	60	120	120
	ジメチルホルムアミド	1/10000 原子 N	45	2752	3670
48	ビス(トリエチルホスフィン)ジクロル白金	1/5000 原子 Pt	50	140	168
	2-アミノピリジン	1/1000 原子 N	50	5774	6930
49	ビス(トリフェニルホスフィン)ジメチル白金	1/5000 原子 Pt	60	32	32
	*トリメチルアミン	1/1000 原子 N	35	21	36
50	ビス(トリフェニルホスフィン)ジフェニル白金	1/5000 原子 Pt	60	25	25
	*ベンズヒドラジド	1/1000 原子 N	60	54	54
51	ビス(トリフェニルホスフィン)ジメチル白金	1/5000 原子 Pt	60	32	32
	-αα-ジピリジン	1/1000 原子 N	60	101	101
52	ビス(ジメチルフェニルホスフィン)(トリフェニルシリル)クロル白金	1/1000 原子 Pt	45	149	199
	ジメチルホルムアミド	1/1000 原子 N	35	>1020	>1950

* 硬化時間は10分の浴寿命で決定。

代理人 弁護士 ローランド・ゾンデルホフ

(ほか1名)

特開 89696 (5)

例	触媒/アンモニア誘導体	ポリシロキサン1部当りの割合	硬化時間(秒)	ゲル化時間(分)	触媒濃度(%)
37	ビス(トリエチルホスフィン)ジクロル白金	1/5000 原子 Pt	50	140	168
	ジメチルホルムアミド	1/5000 原子 N	50	516	620
38	ビス(トリプロピルホスフィン)ジクロル-μ-ジクロル白金	1/5000 原子 Pt	90	689	489
	ジメチルホルムアミド	1/5000 原子 N	45	383	510
39	ビス(トリプロピルホスフィン)ジクロル-μ-ビス(エチルメルカプタール)ジクロル白金	1/1000 原子 Pt	50	480	960
	ジメチルホルムアミド	1/1000 原子 N	90	1620	>1080
40	ビス(トリプロピルホスフィン)ジクロル-μ-ジクロル白金	1/5000 原子 Pt	180	155	52
	ジメチルホルムアミド	1/5000 原子 N	180	1280	426
41	ビス(ジエチルホスフィン)ジクロル-μ-ジクロル白金	1/1000 原子 Pt >300		383	< 77
	ジフェニルアミン	1/1000 原子 N	270	427	95
42	ビス(トリメチルホスフィン)メチルクロル白金	1/5000 原子 Pt	50	1800	2160
	ジフェニルアミン	1/1000 原子 N	40	2769	4150
43	ビス(トリプロピルホスフィン)ジクロル白金	1/5000 原子 Pt	60	11	11
	*ジメチルグリオキシム	1/2500 原子 N	75	106	85
44	ビス(ベンゾニトリル)ジクロル白金	1/10000 原子 Pt	135	515	229
	μ-ニトロソジフェニルアミン	1/500 原子 N	75	570	456
45	ビス(ベンゾニトリル)ジクロル白金	1/10000 原子 Pt	135	515	229
	μ-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンのアンモニウム塩	1/2000 モル	150	>2870	>1148
			(4)	1519	

5. 添附書類の目録

(1) 明細書	1 通
() 図面	通
(2) 委任状	1 通
(3) 優先権証明書	追 完 通
() 出願審査請求書	通

6. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

代理人

住所 〒100 東京都千代田区丸の内3丁目3番1号

新東京ビルディング 13 階 電話 03(3) 531-5 番

氏名 (6121) 弁護士 矢野 敏 雄

手 続 補 正 書 (自 発)

昭和 49 年 3 月 6 日

特 許 庁 長 官 殿

7. 補 正 の 内 容

- (1) 明細書第9ページ第2行目の「関連する係」を「関連する系」と補正する。
- (2) 同第13ページ第2行目～第3行目の「開始硬化時間」を「初期硬化時間」と補正する

1. 事 件 の 表 示

昭和 48 年 特 許 願 才 138518 号

2. 発 明 の 名 称

有機白金錯体触媒

3. 補 正 を す る 者

事件との関係 特許出願人

名 称 インベリヤル・ケミカル・インダストリーズ・
リミテッド

4. 代 理 人 〒100

住 所 東京都千代田区丸の内3丁目3番1号
新東京ビルディング 電話 (216) 5031~5番

氏 名 (0017) 弁護士 ローランド・ゾンデルホフ

5. 補正により増加する発明数 〇

6. 補 正 の 対 象

明細書の発明の詳細な説明の欄

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.